

## 明 細 書

## 重合性組成物及びその成形体

## 5    [技術分野]

本発明は、優れた難燃性を有するシクロオレフィン系樹脂からなる成形体及び該成形体の製造に用いる重合性組成物に関する。

## [背景技術]

- 10    シクロオレフィン系モノマーを含む重合性組成物を塊状重合して得られるシクロオレフィン系樹脂は、機械的特性、耐衝撃特性、耐候性などに優れるため、幅広い分野の成形体について実用化が進められている。このようなシクロオレフィン系樹脂は、それ自体は可燃性であり、成形体の使用目的によっては難燃性が要求されるため、近年、重合性組成物に難燃剤を添加することが提案されている。

- 15    難燃剤としては、従来、ハロゲンを含むハロゲン系難燃剤が用いられていた（特開平 7-227863 号公報など）。

しかし、これらのハロゲン系難燃剤を使用した場合は、添加量が比較的少量でも難燃効果が得られるが、不要となった成形体の燃焼時に有毒ガスが発生するため、より一層の添加量低減やハロゲン不含有難燃剤への転換が求められていた。

- 20    これを受けて、ハロゲン不含有難燃剤を用いる難燃化技術も報告されている。たとえば、特開平 9-221551 号公報では、ガラス繊維と赤燐の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる難燃性ガラス繊維強化ポリノルボルネン系樹脂成形品（シクロオレフィン系樹脂成形体）が開示されている。

- また、特開 2001-234039 号公報では、燐原子含有難燃剤及び窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子及び窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも 1 つを含有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体（シクロオレフィン系樹脂成形体）が開示されている。
- 25

さらに、特開 2001-64489 号公報では、（a）メタセシス重合性シクロオレフィン化合物、（b）（a）に難溶であり、ハロゲン原子を含有せず、加

熱されると不活性ガスを放出する化合物、及び（c）メタセシス重合触媒からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。

しかし、ハロゲン不含難燃剤は、難燃効果を得るためには大量添加が必要になる場合が多く、これにより成形品の機械的物性が低下する場合があった。

5

#### [発明の開示]

かかる従来技術のもと、本発明者はより優れた難燃性を有するシクロオレフィン系樹脂成形体を得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定のシクロオレフィンモノマーを用いることにより、難燃性が改良された樹脂成形体が見出し、本発明を完成させるに至った。

かくして本発明によれば、第一にシクロオレフィンモノマー、難燃剤及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物であって、前記シクロオレフィンモノマーとして、炭素－炭素二重結合を一以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマーを用いることを特徴とする重合性組成物が提供される。

15 第二に、該重合性組成物を少なくとも塊状重合することにより得られる樹脂成形体が提供される。

本発明によれば、難燃剤の添加量を低減しても従来と同等の難燃性を有する樹脂成形体を得ることができる。そのため、本発明の樹脂成形体は、成形体の燃焼時に発生する難燃剤由来の有毒ガス量を低減でき、また、成形体の機械的物性低下等が抑制される。

20

#### [発明を実施するための最良の形態]

##### [重合性組成物]

本発明の重合性組成物は、シクロオレフィンモノマーと難燃剤とメタセシス重合触媒とを含む。本発明においては、シクロオレフィンモノマーとして炭素－炭素二重結合を一以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマー（以下、「芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマー」という。）を一種以上用いる。

25

以下に、各成分について述べる。

(芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマー)

芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーは、炭素-炭素二重結合を一以上有する脂肪族環（すなわち不飽和脂肪族環）と芳香族性を有する環（以下、芳香環という）との縮合環を有するモノマーである。ここで縮合環は、不飽和脂肪族環と芳香環とがオルト縮合又はオルトペリ縮合しているものをいい、これらの環は、2個の原子と1本の結合を共有する。

芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。不飽和脂肪族環としては、単環；二環、三環、及び四環以上の多環；が挙げられる。また、芳香環は、炭素縮合環でもヘテロ縮合環でもよく、また、これらは単環でも多環でもよい。芳香族環としては、ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の炭素縮合環；ピリジン環、ピリミジン環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピロール環、オキサゾール環、ピラジン環、ベンゾイミダゾール環等のヘテロ縮合環が挙げられる。このうち、メタセシス重合反応への阻害がない点で、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭化水素系芳香環及びフラン環が好ましい。

単環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、ビシクロ[4.2.0]オクター-1,3,5,7-テトラエン、ビシクロ[4.4.0]デカー-1,3,5,8-テトラエン、ビシクロ[6.4.0]ドデカー-1(8),4,9,11-テトラエン等が挙げられる。

二環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、トリシクロ[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ウンデカー-2,4,6,9-テトラエン、テトラシクロ[6.6.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘキサデカー-2,4,6,9(10),11,13,15-ヘプタエン、テトラシクロ[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]ペンタデカー-2,4,6,8,10,13-ヘキサエン等が挙げられる。

三環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、テトラシクロ[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]テトラデカー-3,5,7,12-テトラエン(1,4-メタノー-1,4,4a,9a-テトラヒドロ-

- 9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ [10. 2. 1. 0<sup>2, 11</sup>. 0<sup>4, 9</sup>] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、テトラシクロ [10. 2. 1. 0<sup>2, 11</sup>. 0<sup>3, 8</sup>] ペンタデカ-3, 5, 7, 13-テトラエン、シクロ
- 5 ペンタジエン-アセナフチレン付加物、ペンタシクロ [13. 2. 1. 0<sup>2, 14</sup>. 0<sup>3, 12</sup>. 0<sup>5, 10</sup>] オクタデカ-3, 5, 7, 9, 11, 16-ヘキサエン、ペンタシクロ [13. 2. 1. 0<sup>2, 14</sup>. 0<sup>3, 12</sup>. 0<sup>4, 9</sup>] オクタデカ-3, 5, 7, 9, 11, 16-ヘキサエン、ペンタシクロ [13. 2. 1. 0<sup>2, 14</sup>. 0<sup>3, 12</sup>. 0<sup>6, 11</sup>] オクタデカ-3, 5, 7, 9,
- 10 11, 16-ヘキサエン等が挙げられる。

- 四環以上の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、ヘキサシクロ [13. 2. 1. 1<sup>3, 13</sup>. 0<sup>2, 14</sup>. 0<sup>4, 12</sup>. 0<sup>5, 10</sup>] ノナデカ-5, 7, 9, 16-テトラエン、オクタシクロ [17. 2. 1. 1<sup>3, 17</sup>. 1<sup>5, 15</sup>. 0<sup>2, 18</sup>. 0<sup>4, 16</sup>. 0<sup>5, 14</sup>. 0<sup>7, 12</sup>] テトラエイコサ-7,
- 15 9, 11, 20-テトラエン等が挙げられる。

このうち、難燃性とポリマー物性とのバランスから、三環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーが好ましく、テトラシクロ [9. 2. 1. 0<sup>2, 10</sup>. 0<sup>3, 8</sup>] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエンがさらに好ましい。

- 20 芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーの全シクロオレフィンモノマーに対する比率は特に制限されないが、難燃性と成形体の機械的物性とのバランスの観点から、好ましくは10~95重量%、より好ましくは20~90重量%である。

- 本発明においては、上述してきた芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーのほかに、芳香環との縮合環構造を有しないシクロオレフィンモノマー(以下、他のシクロオレフィンモノマーという)を併用することができる。

(他のシクロオレフィンモノマー)

他のシクロオレフィンモノマーとしては、単環シクロオレフィンモノマー、ノルボルネン系モノマー(ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類、ノル

ボルネン類)などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに二重結合を有していてもよい。

- 5 単環シクロオレフィンモノマーとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエンなどのジシクロペンタジエン類；

- テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-4-エン、9-エチリ  
 10 デンテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-4-エン、9-ビニル  
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-4-エン、9-フェニル  
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-4-エン、テトラシクロ  
 [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラ  
 シクロ [6. 2. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン  
 15 酸無水物などのテトラシクロドデセン類；

2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2,

- 20 3-ジカルボン酸無水物などのノルボルネン類；

7-オキサー-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサー-2-ノルボルネンなどのオキサノルボルネン類；

- ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3, 6</sup>. 0<sup>2, 7</sup>. 0<sup>9, 13</sup>] ペンタデカ-4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1<sup>4, 7</sup>. 0<sup>2, 10</sup>. 0<sup>3, 8</sup>] ペンタデカ-  
 25 5, 12-ジエンなどの五環体以上の環状オレフィン類；などが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは1種単独で用いることができるが、これらの2種以上を混合したノルボルネン系モノマー混合物を用いることもできる。2種以上のモノマーを併用し、そのブレンド比を変化させることで、得られる熱可塑性樹脂のガラス転移温度や熔融温度を自由に制御することが可能である。

## (難燃剤)

本発明で使用する難燃剤は、ハロゲン系難燃剤であってもハロゲン不含難燃剤であっても良く、両者を併用しても良い。

ハロゲン系難燃剤としては、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオ  
5 キシド、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(ペンタブロモフェ  
ニル)エタン、テトラブロモビスフェノールS、テトラデカブロモジフェノキ  
シベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニルプロパ  
ン)、ペンタブロモトルエン、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリ  
ス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、  
10 トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、含ハロゲン縮合燐酸エステル  
などの低分子ハロゲン含有有機化合物；ハロゲン含有量が40～70重量%のハ  
ロゲン化パラフィン類；ハロゲン化エラストマー；塩素化ポリスチレン、ヨウ化  
ポリスチレンなどのハロゲン化ポリスチレン；ハロゲン含有量が50重量%以上  
の高塩素化ポリエチレン、高塩素化ポリプロピレン、クロロスルホン化ポリエチ  
15 レンなどのハロゲン化ポリオレフィン；塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化  
ポリ塩化ビニル；などの高分子量のものが例示される。

本発明で使用するハロゲン不含難燃剤としては、例えば、アンチモン系難燃  
剤、金属水酸化物系難燃剤、燐系難燃剤、窒素系難燃剤、燐及び窒素双方を含有  
する難燃剤等が挙げられる。

20 アンチモン系難燃剤としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチ  
モン酸ナトリウム等が挙げられる。

金属水酸化物系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等  
が挙げられる。これらは、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤、  
アルミネート系カップリング剤、脂肪酸(ステアリン酸等)で表面処理して使用  
25 しても良い。

燐系難燃剤としては、赤燐、燐酸エステル等が挙げられる。赤燐は、マイクロ  
カプセル化や、シランカップリング剤で表面処理して使用しても良い。燐酸エス  
テルとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキ  
シレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス

(ジフェニル) ホスフェート、ビスフェノールAビス (ジフェニル) ホスフェート、ビスフェノールAビス (ジクレジル) ホスフェートなどが挙げられるが、好ましくは、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート、ビスフェノールAビス (ジフェニル) ホスフェート、ビスフェノールAビス (ジクレジル) ホスフェートなどの比較的分子量の大きい3級燐酸エステルである。

窒素系難燃剤としては、たとえば、メラミン誘導体類、グアニジン類、イソシアヌル酸などが挙げられるが、好ましくはメラミン誘導体類である。メラミン誘導体類としては、たとえば、メラミン、メラミン樹脂、メラム、メレム、メラミンシアヌレート、サクシノグアニミン、エチレンジメラミン、トリグアニミン、硫酸メラミン、硫酸グアニルメラミン、硫酸メラム、硫酸メレムなどが挙げられるが、好ましくは硫酸メラミンである。グアニジン類としては、たとえば、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、硝酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジンなどが挙げられるが、好ましくは硝酸グアニジンである。

燐及び窒素双方を含有する難燃剤としては、たとえば、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、ポリ燐酸メラミン、ポリ燐酸メラム、燐酸グアニジン、フォスファゼン類などが挙げられるが、好ましくはポリ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸メラミン、ポリ燐酸メラムである。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で使用可能なフォスファゼン類としては、たとえば、プロポキシフォスファゼン、フェノキシフォスファゼン、アミノフォスファゼン、ジプロポキシフォスファゼン、ポリフォスファゼンなどが挙げられる。

その他のハロゲン不含難燃剤としては、シリコーンパウダー、ヒュームドシリカ、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、HALS等が挙げられる。

これらの難燃剤は、単独で使用することもできるが、数種類を併用することもできる。数種類を併用することで相乗効果が得られる場合が多い。

これらの難燃剤のうち、燃焼時にハロゲン系有毒ガスが発生しない点で、ハロゲン不含難燃剤を使用することが好ましく、ハロゲン不含難燃剤のみを使用する

のが環境安全性の観点から好ましい。

難燃剤の添加量は、全シクロオレフィンモノマー量を100重量部としたとき、好ましくは10～1000重量部、より好ましくは20～500重量部である。この範囲であれば、難燃性と成形性がバランスされるので好ましい。但し、リンを含有しない難燃剤を用いる場合、十分な難燃効果を得るには添加量を比較的多め（例えば、全シクロオレフィン量を100重量部としたとき、80重量部以上程度）にするのが望ましい。

（メタセシス重合触媒）

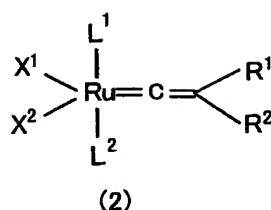
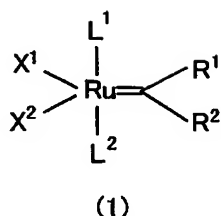
本発明で使用されるメタセシス重合触媒は、シクロオレフィンモノマーを、メ  
10 タセシス開環重合させるものであれば特に限定されない。

用いるメタセシス重合触媒としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。遷移金属原子としては、周期律表（長周期型；以下同じ）5族、6族及び8族の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子とし  
15 ては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが挙げられる。

これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体をメタセシス重合触媒として用いることが好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニ  
20 ウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、後架橋可能な熱可塑性樹脂の生産性に優れ、得られる熱可塑性樹脂の臭気（未反応の環状オレフィンに由来する）が少なく生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式（1）又は式（2）で表されるものであ  
25 る。



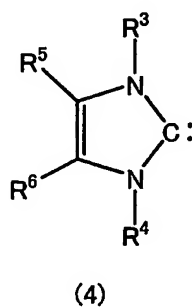
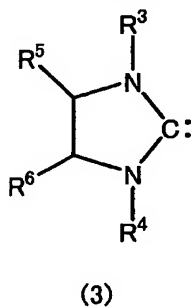


式(1)及び(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。 $L^1$ 、 $L^2$ はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $L^1$ 及び $L^2$ は、任意の組み合わせで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

ヘテロ原子とは、周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、  
 10 N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子などが好ましく、N原子が特に好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)又は式(4)で示される化合物が挙げられる。



20 (式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン

原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組み合わせで互いに結合して環を形成していてもよい。）

前記式（３）及び（４）で表される化合物の具体例としては、  
5    １，３－ジメシチルイミダゾリジン－２－イリデン、１，３－ジメシチル－４－イミダゾリン－  
      ２－イリデン、１，３－ジ（１－フェニルエチル）－４－イミダゾリン－２－イ  
      リデン、１，３－ジメシチル－２，３－ジヒドロベンズイミダゾール－２－イリ  
      デンなどが挙げられる。

また、前記式（３）及び式（４）で示される化合物のほかに、  
10    １，３，４－トリフェニル－２，３，４，５－テトラヒドロ－１Ｈ－１，２，４－トリアゾール  
      －５－イリデン、１，３，４－トリフェニル－４，５－ジヒドロ－１Ｈ－１，２，  
      ４－トリアゾール－５－イリデンなどのヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得  
      る。

前記式（１）及び式（２）において、アニオン（陰イオン）性配位子 $X^1$ 、 $X^2$   
15    は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、 $F$ 、  
       $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ などのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニ  
      ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基などを挙げることがで  
      きる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電  
20    荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニ  
      ル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン  
      類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシア  
      ネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピ  
      リジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

25    前記式（１）で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン（１，３  
      －ジメシチルイミダゾリジン－２－イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）  
      ルテニウムジクロリド、（１，３－ジメシチルイミダゾリジン－２－イリデン）  
      （３－メチル－２－ブテン－１－イリデン）（トリシクロペンチルホスフィン）  
      ルテニウムジクロリド、ベンジリデン（１，３－ジメシチル－２，３－ジヒドロ

ベンズイミダゾール-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどの  $L^1$ 、 $L^2$  がそれぞれヘテロ原子含有カルベン化合物、中性の電子供与性化合物であるルテニウム錯体化合物；

- ベンジリデンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、  
5 (3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) ビス (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどの  $L^1$ 、 $L^2$  とともに中性電子供与性化合物であるルテニウム化合物；

- ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミ  
10 ダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリドなどの  $L^1$ 、 $L^2$  とともにヘテロ原子含有カルベン化合物であるルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

これらのルテニウム錯体触媒は、例えば、Org. Lett., 1999年, 第1巻, 953頁、Tetrahedron. Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁などに記載された方法によって製造することができる。

- 15 メタセシス重合触媒の使用量は、(触媒中の金属原子：シクロオレフィンモノマー) のモル比で、通常1：2, 000～1：2, 000, 000、好ましくは1：5, 000～1：1, 000, 000、より好ましくは1：10, 000～1：500, 000の範囲である。

- メタセシス重合触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解又は懸濁して、  
20 触媒液の状態で使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、流動パラフィン、ミネラルスピリットなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリ  
25 シクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、工業的に汎用な芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用

が好ましい。また、メタセシス重合触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いてもよい。

(連鎖移動剤)

本発明の重合性組成物には、連鎖移動剤を含有させることができる。連鎖移動  
5 剤を含有する重合性組成物を用いれば、熱可塑性樹脂が得られる。得られた熱可塑性樹脂は、後述の架橋剤によって、加熱・溶融と同時に架橋することができる。

連鎖移動剤としては、例えば、炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いることができる。その具体例としては、例えば、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、ジビニルベンゼン、スチルベンなどの芳香族オ  
10 レフィン類；ビニルシクロヘキサンなどの脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；メチルビニルケトン、1, 5-ヘキサジエン-3-オン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン-3-オンなどのビニルケトン類；  
式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物（式中、Qはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルシリル基、エポキシ基及びアミノ基から選ばれる基を少なくとも  
15 も一つ有する基を示す。）；が挙げられる。これらの化合物の中でも、式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物を用いると、Qがポリマー末端に導入され、後架橋時に末端のQが架橋に寄与して架橋密度を上げることができるので好ましい。

式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物の具体例としては、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸3-ブテン-1-イル、メタクリル酸3-  
20 ブテン-2-イル、メタクリル酸スチリルなどの、Qがメタクリロイル基を有する基である化合物；アクリル酸アリル、アクリル酸3-ブテン-1-イル、アクリル酸3-ブテン-2-イル、アクリル酸1-メチル-3-ブテン-2-イル、アクリル酸スチリル、エチレングリコールジアクリレートなどの、Qがアクリロイル基を有する基である化合物；アリルトリビニルシラン、アリルメチルジビニルシラン、アリルジメチルビニルシランなどの、Qがビニルシリル基を有する基  
25 である化合物；アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテルなどの、Qがエポキシ基を有する基である化合物；アリルアミン、2-（ジエチルアミノ）エタノールビニルエーテル、2-（ジエチルアミノ）エチルアクリレート、4-ビニルアニリンなどのQがアミノ基を有する基である化合物；などが挙げられる。

- 連鎖移動剤の使用量は、全シクロオレフィンモノマー量を100重量部としたとき、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。連鎖移動剤の量がこの範囲であるときに、重合反応率が高く、しかも後架橋可能な熱可塑性の樹脂成形体を効率よく得ることができる。連鎖移動剤の量が少なすぎると、
- 5 熱可塑性樹脂とならない場合がある。逆に連鎖移動剤の量が多すぎると、得られた熱可塑性樹脂の架橋が困難になる場合がある。

(架橋剤)

- 本発明の製造方法においては、重合性組成物を構成する成分としてさらに架橋剤を含んでも良い。架橋剤は、重合性組成物を重合して得られる樹脂成形体の炭素-炭素二重結合と架橋反応して架橋樹脂を生じせしめるものである。
- 10

- 架橋剤としては、ラジカル発生剤が使用され、例えば、有機過酸化化物やジアゾ化合物などが挙げられる。有機過酸化化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類；ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのペルオキシケタール類；*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類；*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ(イソプロピルペルオキシ)ジカルボナートなどのペルオキシカルナートなどのケトンペルオキシド類；*t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシドなどのアルキルシリルペルオキシド；などが挙げられる。中でも、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。
- 15
- 20
- 25

ジアゾ化合物としては、例えば、4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)

シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベンなどが挙げられる。

- 5 架橋剤の使用量は、全シクロオレフィンモノマー量を100重量部にしたとき、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。架橋剤の量が多すぎると架橋が不十分となり、高い架橋密度の架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。架橋剤の量が多すぎる場合には、架橋効果が飽和する一方で、所望の物性を有する熱可塑性樹脂及び架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。

10 (ラジカル架橋遅延剤)

また本発明においては、架橋剤としてラジカル発生剤を用いる場合には、重合性組成物にラジカル架橋遅延剤を含有させるのが好ましい。ラジカル架橋遅延剤は、一般的にラジカル捕捉機能を有する化合物であり、ラジカル発生剤によるラジカル架橋反応を遅らせる効果を有するものである。重合性組成物にラジカル架橋遅延剤を添加することにより、熱可塑性樹脂を積層して樹脂成形体とする場合の流動性及び熱可塑性樹脂の保存安定性を向上させることができる。

- 用いるラジカル架橋遅延剤としては、例えば、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ  
20 アニソール、ビス-1, 2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)エタンなどのヒドロキシアニソール類；2, 6-ジメトキシ-4-メチルフェノール、2, 4-ジメトキシ-6-*t*-ブチルフェノール等のジアルコキシフェノール類；カテコール、4-*t*-ブチルカテコール、3, 5-ジ-*t*-ブチルカテコールなどのカテコール類；ベンゾキノン、ナフトキノン、メチルベンゾ  
25 キノンなどのベンゾキノン類；などが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシアニソール類、カテコール類、ベンゾキノン類が好ましく、ヒドロキシアニソール類が特に好ましい。

ラジカル架橋遅延剤の使用量は、ラジカル発生剤1モルに対して、通常0.001~1モル、好ましくは0.01~1モルである。

(重合反応遅延剤)

本発明の重合性組成物には重合反応遅延剤を含有させることができる。重合反応遅延剤によって、重合性組成物のポットライフを遅延することができる。

用いる重合反応遅延剤としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、(シス, シス)-2, 6-オクタジエン、(シス, トランス)-2, 6-オクタジエン、(トランス, トランス)-2, 6-オクタジエンなどの鎖状1, 5-ジエン化合物；(トランス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(トランス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエンなどの鎖状1, 3, 5-トリエン化合物；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィンなどのホスフィン類；アニリンなどのルイス塩基；などが挙げられる。

また、1, 5-ジエン構造や1, 3, 5-トリエン構造を有する環状オレフィンも重合反応遅延剤として用いることができる。例えば、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン、(シス, トランス, トランス)-1, 5, 9-シクロドデカトリエン、4-ビニルシクロヘキセン、ジペンテンなどの単環式化合物；5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの多環式化合物；などが挙げられる。これらは重合反応遅延剤であると同時にシクロオレフィンモノマーとしても機能する。

重合反応遅延剤の添加割合は、シクロオレフィンモノマー全量を100重量部としたとき、0.001~5重量部、好ましくは0.002~2重量部の範囲である。重合反応遅延剤の量が0.001重量部未満であると、重合反応遅延効果が発揮されない。逆に反応遅延剤の量が5重量部を超える場合には、樹脂成形体に残存する重合反応遅延剤によって物性が低下したり、重合反応が十分に進行しなくなるおそれがある。

(その他の添加剤)

本発明の重合性組成物には、上述してきた成分のほか、例えば強化材、改質剤、酸化防止剤、充填剤、分散剤、着色剤、光安定剤などのその他の添加剤を含有さ

せることができる。これらの添加剤は、予めシクロオレフィンモノマー又は触媒液に溶解又は分散させることができる。

強化材としては、例えば、ガラス繊維、ガラス布、紙基材、ガラス不織布などが挙げられる。改質剤としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソ  
5 プレン、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレネースチレン共重合体（SIS）、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）及びこれらの水素化物などのエラストマーなどが挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン  
10 系、アミン系などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤などが挙げられる。

これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、二種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

充填材としては、例えば、ガラス粉末、カーボンブラック、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、雲母、アルミナ、二酸化チタン、ジルコニア、ムライト、コー  
15 ジライト、マグネシア、クレー、硫酸バリウム等の無機質充填材、木粉、ポリエチレン粉等の有機充填材を使用できる。また、黒鉛粉、木炭粉、竹炭粉、金属粉等を使用すると導電性や電磁波遮蔽性を向上させることができる。チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、ジルコン酸鉛等の粉末を使用すると比誘電率を増大させることができ  
20 る。Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系等のフェライト、カルボニル鉄、鉄-珪素系合金、鉄-アルミニウム-珪素系合金、鉄-ニッケル系合金等の強磁性金属粉等を使用すると強磁性を付与することができる。また、充填材は、シランカップリング剤等で表面処理したものをを用いることもできる。

分散剤としては、アルミネート系分散剤、チタネート系分散剤、カルボキシル  
25 基または無水カルボン酸基含有ポリマー、界面活性剤等を使用することができる。難燃剤や充填剤と併用することによって、これらの分散性を改良することができる。着色剤としては、染料、顔料などが用いられる。染料の種類は多様であり、公知のものを適宜選択して使用すればよい。また、顔料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、黄鉛、酸化鉄黄色、二酸化チタン、酸化亜鉛、四酸化三鉛、



鉛丹、酸化クロム、紺青、チタンブラックなどが挙げられる。光安定剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤などが挙げられる。

(重合性組成物の調製)

重合性組成物を調製する方法に特に制約はないが、例えば、シクロオレフィンモノマーや必要に応じて、その他の添加剤とを混合したモノマー液と触媒液とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。連鎖移動剤、架橋剤、ラジカル架橋遅延剤、重合反応遅延剤及びその他の添加剤を使用する場合はモノマー液に添加してもよいし、触媒液に添加してもよいし、モノマー液と触媒液とを混合した後に添加することもできる。

[樹脂成形体]

重合性組成物を少なくとも塊状重合して樹脂成形体を得る。樹脂成形体を得る具体的方法としては、例えば、(a) 重合性組成物をフィルムなどの支持体上に塗布し、所定温度に加熱して塊状重合する方法や(b) 重合性組成物を繊維強化材などの支持体に含浸させた後、所定温度に加熱して塊状重合する方法のような、支持体を用いて重合し、成形する方法；(c) 重合性組成物を成型型内で所定温度に加熱して塊状重合する方法のような、金型を用いて重合し、成形する方法；が挙げられる。

更に、成形体は後述するように、塊状重合後、架橋させることができる。

(a) の方法によれば、樹脂成形体として樹脂フィルムが得られる。ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ナイロンなどの樹脂などからなる樹脂基材；鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、金、銀などの金属材料からなる金属箔；が挙げられる。なかでも、金属箔又は樹脂基材の使用が好ましい。また、樹脂基材として、ガラス強化四フッ化エチレン樹脂(PTFE樹脂)フィルムのようなガラス強化された樹脂薄膜を用いることもできる。

これら金属箔又は樹脂基材の厚さは、作業性などの観点から、通常1～150  $\mu\text{m}$ 、好ましくは2～100  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～75  $\mu\text{m}$ である。

重合性組成物の支持体表面への塗布方法は特に制限されず、例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法などの公知の塗布方法が挙げられる。重合性組成物を所定温度に加熱する方法としては特に制約されず、加熱プレート上に支持体を載せて加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱（熱プレス）する方法、加熱したローラーで押圧する方法、加熱炉を用いる方法などが挙げられる。

以上のようにして得られる樹脂フィルムの厚みは、通常15 mm以下、好ましくは10 mm以下、より好ましくは5 mm以下である。

支持体として、金属箔を用い、樹脂フィルムと一体化させることで、樹脂付金属箔が得られる。連鎖移動剤・架橋剤を併用することで、樹脂部分を後架橋可能な熱可塑性樹脂とすることができ、プリント配線板のビルドアップ材料に利用することができる。

(b)の方法によれば、樹脂成形体として繊維強化樹脂フィルムを得ることができる。重合性組成物に連鎖移動剤と架橋剤を含むものを用いた場合、後架橋可能な繊維強化樹脂フィルムが得られる。これはいわゆるプリプレグとして用いることができる。

ここで用いる繊維強化材は、有機及び／又は無機の繊維であり、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、アミド繊維、金属繊維、セラミック繊維などの公知のものが挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。繊維強化材の形状としては、マット、クロス、不織布などが挙げられる。

重合性組成物を繊維強化材に含浸させるには、例えば、重合性組成物の所定量を、クロス又はマット繊維強化材上に注ぎ、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上側からローラーなどで押圧する（しごく）ことにより行うことができる。重合性組成物を繊維強化材に含浸させた後は、得られた重合性組成物の含浸繊維強化材（含浸物）を所定温度に加熱することにより、塊状重合させて繊維強

化樹脂フィルムが得られる。

含浸物の加熱方法は特に限定されず、前記（a）の方法と同様の方法が採用でき、含浸物を支持体上に設置して加熱してもよい。また、予め型内に繊維強化材を配置し、これに重合性組成物を含浸させてから次に記述する（c）の方法に従い塊状重合してもよい。

本発明の重合性組成物を用いる（b）の方法によれば、樹脂原料のモノマーを含んだ低粘度の重合性組成物の状態で繊維強化材に含浸させるため、繊維強化材への含浸が、樹脂溶液を含浸させる場合に比較して速やかにできる。しかも含浸させた重合性組成物には、高濃度にシクロオレフィンモノマーが含まれているため、樹脂濃度の高い繊維強化樹脂フィルムが得られる。また、本発明の重合性組成物は大量の溶剤を用いなくとも良いため、従来のように、溶剤を除去する工程が不要であって、生産性に優れ、残存溶媒による問題も生じない。さらに、本発明では、重合はメタセシス反応、架橋はラジカル反応で、反応機構が異なるので、異なった温度条件で反応が進行するようにコントロールでき、得られる繊維強化樹脂フィルムも保存安定性に優れる。

（c）の方法によれば、様々な形状の樹脂成形体を得ることができる。得られる樹脂成形体の形状は特に制限されない。例えば、フィルム状、円柱状、角柱状などいかなる形状のものであってもよい。

ここで用いる成型型としては、従来公知の成型型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成型型を用いることができ、それらの空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。また、成型型の形状、材質、大きさなどは特に制限されない。また、ガラス板や金属板などの板状成型型と所定の厚みのスペーサーとを用意し、スペーサーを2枚の板状成型型で挟んで形成される空間内に重合性組成物を注入することにより、シート状又はフィルム状の熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。

重合性組成物を成型型のキャビティー内に充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われない

傾向にあり、充填圧が高すぎると、成型型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常0.01～10MPaの範囲内である。

上記(a)、(b)及び(c)のいずれの方法においても、重合性組成物を少なくとも塊状重合させるための加熱温度は、通常30～250℃、好ましくは50～200℃である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒～20分、好ましくは10秒～5分である。

重合性組成物を所定温度に加熱することにより重合反応が開始する。この重合反応は発熱反応であり、一旦塊状重合が開始すると、反応液の温度が急激に上昇し、短時間(例えば、10秒から5分程度)でピーク温度に到達する。

10 連鎖移動剤及び架橋剤を併用した系において、重合反応時の最高温度があまりに高くなると、重合反応のみならず、架橋反応も進行して、後架橋可能な熱可塑性樹脂が得られないおそれがある。したがって、重合反応のみを完全に進行させ、架橋反応が進行しないようにするためには、塊状重合のピーク温度を通常230℃未満、好ましくは200℃未満に制御する必要がある。

15 前記架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、塊状重合時のピーク温度を前記ラジカル発生剤の1分間半減期温度以下とするのが好ましい。ここで、1分間半減期温度は、ラジカル発生剤の半量が1分間で分解する温度である。例えば、ジ-tert-ブチルペルオキシドでは186℃、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンでは194℃である。

20 また、重合反応熱による過熱を防止するために、重合性組成物に前述の重合反応遅延剤を添加することにより、ゆっくりと反応させることもできる。

(樹脂成形体の架橋方法)

連鎖移動剤及び架橋剤を含有する重合性組成物を用いると、熱可塑性の樹脂成形体を得られる。この熱可塑性の樹脂成形体は、加熱し、樹脂成形体を構成する樹脂を架橋させることができる。成形体中の熱可塑性樹脂を加熱し、架橋させる  
25 ときの温度は、前記塊状重合時のピーク温度より20℃以上高いのが好ましい。熱可塑性樹脂を加熱し、架橋させるときの温度は通常150～250℃、好ましくは180～220℃である。また、加熱・架橋する時間は特に制約されないが、通常数分から数時間である。

樹脂成形体を加熱し、架橋させる方法としては、樹脂成形体が溶融するものであれば特に制約されない。樹脂成形体がフィルム状の成形体である場合には、該樹脂成形体を必要に応じて積層し、熱プレスする方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常0.5～20MPa、好ましくは3～10MPaである。熱プレスは、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機、シートモールドコンパウンド（SMC）やバルクモールドコンパウンド（BMC）などのプレス成形機を用いて行うことができ、生産性に優れる。

また、樹脂成形体中の樹脂を加熱し、架橋させる際に、他の材料と重ね合わせるにより、他の材料と架橋後の樹脂との複合材料を得ることができる。用いる他の材料としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などの金属箔；プリント配線板の製造用基板等の基板；導電性ポリマーフィルム、他の樹脂フィルムなどのフィルム類；などが挙げられる。なお、樹脂成形体を前記（a）の方法で製造した場合には、支持体を他の材料としてそのまま用いてもよい。

前記他の材料として基板を用いた場合は、多層プリント配線板を製造するのにも好適である。ここで用いる基板としては、通常のプリント配線板の製造に用いられる基板であれば特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、外層材（片面銅張積層板など）、内層材（両面プリント配線板など）を前記プリプレグを介して重ね合わせ、加圧加熱することで、多層プリント配線板を製造することができる。また、内層材（両面プリント配線板など）に前記樹脂付金属箔を重ね合わせ、加圧加熱することで、ビルドアップ多層プリント配線板を製造することができる。

#### [実施例]

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### <実施例1>

（1）金型：200mm×200mmの500Wヒーター付きクロームメッキ鉄板を2枚使用した。2枚の鉄板の内側に空隙部（キャビティ）を作るために、

鉄板のサイズにあわせたコの字形の樹脂製スペーサー（厚さ4mm）を間にはさんで、4隅をシャコ型万力でしめた。このようにして作った簡易金型内の製品面側金型上部に温度調節用の熱電対を貼り、これをヒーターの温度調節器へ接続して同金型の温度を調節できるようにした。

- 5 金型温度は、70℃とした。

（2）重合性組成物：500mlのポリエチレン瓶に、芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン60g、他のシクロオレフィンモノマーとしてジシクロペンタジエン（10%のシクロペンタジエン三量体を含む）140g、難燃剤として赤燐8gとポリリン酸アンモニウム26gと水酸化アルミニウム26gを入れた後、攪拌しながらメタセシス重合触媒として0.05モル/リットルのベンジリデン（1,3-ジメシチルイミダゾリジーン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド/トルエン溶液を0.8ml加え、重合性組成物を調製した。

- 15 （3）成形・燃焼試験：上記重合性組成物を上記70℃の金型に移送したところ、発熱を伴って重合反応が進行した。移送してから3分後に成形物を取り出した。得られた成形体について、UL94 20mm垂直燃焼試験を行ったところ、最も高い難燃性を示す評価（V-0）であった。

<比較例1>

- 20 シクロオレフィンモノマーとして、芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーを用いず、他のシクロオレフィンモノマーであるジシクロペンタジエン（10%のシクロペンタジエン三量体を含む）のみを200g用いたこと以外は、実施例1と同様に操作した。UL94 20mm垂直燃焼試験を行ったところ、1回目の有炎燃焼時間が30秒以上となり不合格であった。

- 25 <実施例2>

100mlのポリエチレン製の瓶に、芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン27g、他のシクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン2.2gおよび2-ノルボルネ

- ン 0.8 g、難燃剤として水酸化マグネシウム 12 g とポリリン酸メラミン 4.5 g と赤燐 1.5 g、連鎖移動剤としてメタクリル酸アリル 0.54 ml (0.51 g)、ラジカル発生剤としてジ-tert-ブチルペルオキシド (1 分間半減期温度 186℃) 0.43 ml (0.34 g)、ラジカル架橋遅延剤として 3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソール 0.084 g、分散剤としてプレニアクト A L-M (アルミネート系カップリング剤、味の素ファインテクノ製) 0.3 g を入れた後、メタセシス重合触媒として 0.05 モル/リットルのベンジリデン (1,3-ジメシチルイミダゾリジーン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド/トルエン溶液 (0.25 モル/リットルのトリフェニルホスフィンを含む) を 0.31 ml 加えて攪拌し、重合性組成物を調製した。

- ガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルム (300 mm×300 mm に切断したもの。厚み 0.08 mm。商品番号: 5310、サンゴバン・ノートン社製) の上にガラスクロス (200 mm×200 mm に切断したもの、厚み 0.174 mm。品名: 7628/AS891AW、旭シェーベル社製) 2 枚を敷き、重合性組成物をガラスクロス上に注ぎ、上からもう 1 枚の上記のガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルムをかぶせ、ローラーでしごいて含浸させた。

これをガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルムごと、145℃に加熱したホットプレートに 1 分間貼り付けて、重合させた。その後、両面のガラス繊維強化 PTFE 樹脂フィルムを剥がしてプリプレグを得た。

- 20 上記プリプレグ (87 mm×87 mm に切断したもの) を 3 枚、内側の寸法が 90 mm×90 mm の口の字型型枠 (厚み 1 mm) に入れ、両面から 0.05 mm 厚の PTFE フィルムで挟み、プレス圧 4.1 MPa で 200℃、15 分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、積層板を得た。

- 25 得られた積層板について、UL94 20 mm 垂直燃焼試験を行ったところ、最も高い難燃性を示す評価 (V-0) であった。

#### < 比較例 2 >

シクロオレフィンモノマーとして、芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーを用いず、他のシクロオレフィンモノマーであるテトラシクロ [6.2.1<sup>3</sup>.

<sup>6</sup>. <sup>0</sup><sup>2</sup>. <sup>7</sup>] ドデカ-4-エン 22.5 g と、2-ノルボルネン 7.5 g の混合物を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に操作した。得られた積層板について、UL 94 20 mm 垂直燃焼試験を行ったところ、1 回目の有炎燃焼時間が 30 秒以上となり不合格であった。

5 <実施例 3>

芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[9.2.1.<sup>0</sup><sup>2</sup>.<sup>10</sup>.<sup>0</sup><sup>3</sup>.<sup>8</sup>] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン 12 g、他のシクロオレフィンモノマーとして2-ノルボルネン 4.5 g とテトラシクロ[6.2.1<sup>3</sup>.<sup>6</sup>.<sup>0</sup><sup>2</sup>.<sup>7</sup>] ドデカ-4-エン 13.5 g を用いたこと以外は、実施例 2 と  
10 同様に操作した。得られた積層板について、UL 94 20 mm 垂直燃焼試験を行ったところ、高い難燃性を示す評価 (V-1) であった。

以上の結果から、同量の難燃剤を用いた場合、本発明の重合性組成物を用いれば、優れた難燃性のある成形体を得られることが判る (実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2)。特に、シクロオレフィンモノマーと難燃剤以外の有機成分  
15 を多く含んだ場合であっても、同様に優れた難燃性を示すことが判る。特に、芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーの割合が高いと、より優れた効果を示すことが判る (実施例 2 及び 3)。



## 請求の範囲

1. シクロオレフィンモノマー、難燃剤及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物であって、前記シクロオレフィンモノマーとして、炭素-炭素二重結合を一つ以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマーを用いることを特徴とする重合性組成物。
2. 芳香族性を有する環が、ベンゼン環、ナフタレン環、またはフラン環である請求の範囲第1項記載の重合性組成物。
3. 前記縮合環を有するモノマーの量が全シクロオレフィンモノマー量に対して10～95重量%である請求の範囲第1項記載の重合性組成物。
4. 更に連鎖移動剤及び／又は架橋剤を含有する請求の範囲第1項記載の重合性組成物。
5. 難燃剤がハロゲン不含難燃剤であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の重合性組成物。
- 15 6. 請求の範囲第1項記載の重合性組成物を少なくとも塊状重合することにより得られるものである樹脂成形体。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08G61/08、C08J5/00//C08L65:00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08G61/00-61/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-120768 A (日本ゼオン株式会社) 1998. 05. 12、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
P, A	J P 2003-238705 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 08. 27、特許請求の範囲、【0062】 & US 2004/0047056 A1 & US 2004/0057141 A1 & WO 2002/088783 A1 & WO 2002/088784 A1	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 11. 2004		国際調査報告の発送日 22.11.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-234039 A (日本ゼオン株式会社) 2001.08.28、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6